

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-195965

(43)Date of publication of application : 10.07.2002

(51)Int.Cl.

G01N 23/227

G01N 1/34

H01J 37/20

H01J 37/252

H01L 21/66

(21)Application number : 2000-397696

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.2000

(72)Inventor : OTSUKA TOSHIHIRO

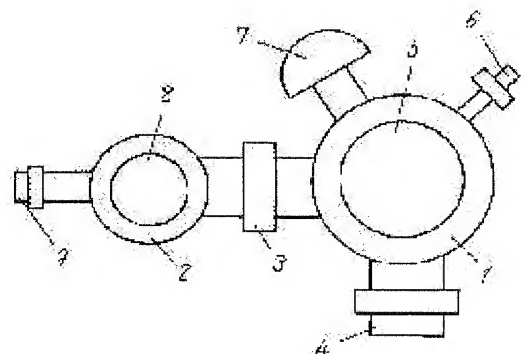
## (54) AUGER ELECTRON SPECTROSCOPE ANALYZING APPARATUS AND ANALYZING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an auger electron spectroscopy analyzing apparatus to identify an accurate composition ratio of a surface of a sample.

**SOLUTION:** A vacuum container 1 for analyzing is coupled to a vacuum container 2 for pre-processing the sample through a gate valve 3. The vacuum container 1 comprises a sample stage system 4, an electron gun 5, an ion gun 6 and an auger electron detector 7. The vacuum container 2 comprises an ultraviolet ray lamp source 8 and a sample carrying system 9. An ultraviolet ray light from the ultraviolet ray lamp source 8 irradiates a surface of the sample. Only organic contaminated layer existing on the surface of the sample is removed. The sample is carried to the vacuum container 1 by using the sample carrying system 9. An electron beam radiated from the electron gun 5 irradiates the surface of the sample. An auger electron spectrum is measured by the auger electron detector 7. A chemical state and the composition ratio of a metal surface on an outermost surface of the sample in a minute region are found.

- 1 分析用の真空容器
- 2 試料前処理用の真空容器
- 3 ゲートバルブ
- 4 試料ステージ系
- 5 電子銃
- 6 イオン銃
- 7 オージェ電子検出器
- 8 紫外光ランプ源
- 9 試料搬送系



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-195965  
(P2002-195965A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 1 N 23/227		G 0 1 N 23/227	2 G 0 0 1
1/34		1/34	4 M 1 0 6
H 0 1 J 37/20		H 0 1 J 37/20	G 5 C 0 0 1
37/252		37/252	Z 5 C 0 3 3
H 0 1 L 21/66		H 0 1 L 21/66	N
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-397696 (P2000-397696)

(22) 出願日 平成12年12月27日 (2000.12.27)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 大塚 俊宏

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業

株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

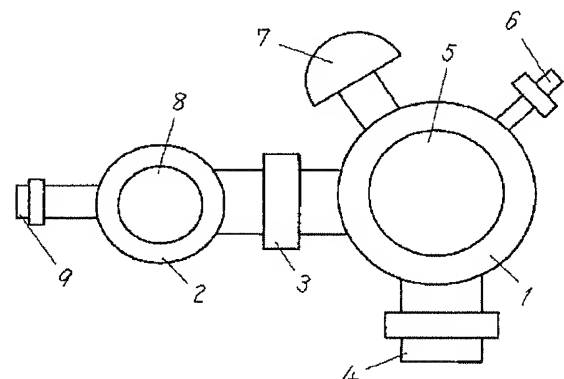
(54) 【発明の名称】 オージェ電子分光分析装置およびそれを用いた分析方法

(57) 【要約】

【課題】 試料表面の正確な組成比を同定するオージェ電子分光分析装置を提供する。

【解決手段】 分析用の真空容器1と試料前処理用の真空容器2との間をゲートバルブ3で連結している。真空容器1には試料ステージ系4、電子銃5、イオン銃6、オージェ電子検出器7が配備される。真空容器2には紫外光ランプ源8、試料搬送系9が配備される。紫外光ランプ源8からの紫外光を試料表面に照射して試料表面に存在する有機汚染層だけを真空容器2内で除去して、試料搬送系9を用いて真空容器1に試料を搬送する。その後、電子銃5から発せられる電子線を試料表面に照射して、オージェ電子検出器7でオージェ電子スペクトルを測定し、微小領域における試料最表面の金属表面の化学状態および組成比を求める。

- 1 分析用の真空容器
- 2 試料前処理用の真空容器
- 3 ゲートバルブ
- 4 試料ステージ系
- 5 電子銃
- 6 イオン銃
- 7 オージェ電子検出器
- 8 紫外光ランプ源
- 9 試料搬送系



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 紫外光を試料表面に照射して前記試料表面の有機汚染層を除去する試料前処理室と、前記試料前処理室にて表面処理された試料をオージェ電子分光で分析する分析室とを備えたことを特徴とするオージェ電子分光分析装置。

【請求項 2】 試料前処理室は、紫外光を発生する光源と試料表面との距離を可変とすることにより、前記試料表面に存在する有機汚染層の分解量を制御する機構を備えていることを特徴とする請求項 1 記載のオージェ電子分光分析装置。

【請求項 3】 試料前処理室は、紫外光を発生する光源ランプ中に封入する不活性ガス種を選択することにより試料表面に照射される前記紫外光の光子エネルギーを変化させて、前記試料表面に存在する有機汚染層を除去する機構を備えていることを特徴とする請求項 1 記載のオージェ電子分光分析装置。

【請求項 4】 試料前処理室において真空下で紫外光を試料表面に照射して前記試料表面の有機汚染層を除去した後、前記真空状態のまま分析室に移動し、前記分析室においてオージェ電子スペクトルの形状変化およびエネルギーシフト量を測定することにより、前記試料表面の化学状態および組成比を同定することを特徴とするオージェ電子分光分析装置を用いた分析方法。

【請求項 5】 試料表面の有機汚染層を除去する際に、紫外光を発生する光源と前記試料表面との距離を可変とすることにより、前記試料表面に存在する有機汚染層の分解量を制御することを特徴とする請求項 4 記載のオージェ電子分光分析装置を用いた分析方法。

【請求項 6】 試料表面の有機汚染層を除去する際に、紫外光を発生する光源ランプ中に封入する不活性ガス種を選択することにより前記試料表面に照射される前記紫外光の光子エネルギーを変化させて、前記試料表面に存在する有機汚染層を除去することを特徴とする請求項 4 記載のオージェ電子分光分析装置を用いた分析方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オージェ電子分光分析装置およびそれを用いた分析方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路における深さ方向の組成分析に関して、イオンスパッタリングを用いたオージェ電子分光分析が広く利用されてきたが、オージェ電子分光分析で測定する前に試料を大気中に放置するために試料表面に有機汚染層が生成され、有機汚染層の影響で正確なオージェ電子スペクトルが収集できない状態にあった。これは、オージェ電子分光分析では検出するオージェ電子の脱出深さが約 5 nm 以下であるために、試料表面に厚さ約 5 nm 以上の有機汚染層が存在する

と、目的とする試料表面の化学情報が得られないことに起因する。

【0003】そこで、従来のオージェ電子分光分析では、イオンスパッタリングを用いて試料表面の有機汚染層を除去していた。

【0004】一方、従来のオージェ電子分光分析は元素分析を目的としており、元素分析と共に半導体集積回路の材料開発において、需要の高い試料表面の化学状態（金属状態、窒化状態、酸化状態、等）を同定する方法としては X 線光電子分光分析が用いられている。しかし、従来の X 線光電子分光分析では約 10  $\mu$ m 径以下に入射 X 線を収束させることが困難なため、半導体集積回路の微細化が進むにつれて微小領域での化学状態分析が困難な状態になってきている。このため、微小領域における化学状態を同定する方法が強く望まれている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、オージェ電子分光分析において、イオンスパッタリングを用いて試料表面の有機汚染層を除去する方法では、試料表面近傍にイオン注入による損傷層が発生し分析対象である試料表面の組成比を正確に求めることが困難である。例えば、金と銅からなる合金試料表面をイオンスパッタリングした際、試料表面近傍の組成比が変化することが報告されている（文献、C. Jansson, P. Morgen: Surface Interface Anal, 15. 1 (1990) 等参照）。そこで、試料表面に損傷なく有機汚染層を除去でき、試料表面の正確な組成比を同定する方法が望まれている。

【0006】一方、X 線光電子分光分析では、励起源として X 線を用いるために分析領域が約 10  $\mu$ m 径以上になり、約 1  $\mu$ m 径以下の微小領域における化学状態の情報を得ることが難しく、半導体集積回路の微細化が進むにつれて微小領域での化学状態分析が困難になってきたという問題を有している。そこで、微小領域における化学状態を同定する方法が強く望まれている。

【0007】また、X 線光電子分光分析においても試料表面の有機汚染層を除去する際にイオンスパッタリングを使用するので、試料表面近傍にイオン注入による損傷層が発生し、分析対象である試料表面の化学状態を正確に求めることが困難になっている。例えば、チタン酸化膜の表面をイオンスパッタリングした際、イオン注入によって試料表面近傍が損傷され、光電子スペクトルが変形することが報告されている（文献、S. Hashimoto et al: Surface Interface Anal, 18. 799 (1992) 等参照）。

【0008】以上のように、イオンスパッタリングを用いた試料前処理は、試料表面近傍を損傷させるので、分析対象である試料表面の化学状態を同定することができなくなるという欠点がある。

【0009】本発明の目的は上記課題について鑑み、試料表面の正確な組成比を同定することを可能とするオージェ電子分光分析装置を提供すると共に、オージェ電子

分光分析を用いて微小領域の試料表面の化学状態と組成比を同定する分析方法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明のオージェ電子分光分析装置は、紫外光を試料表面に照射して試料表面の有機汚染層を除去する試料前処理室と、試料前処理室にて表面処理された試料をオージェ電子分光で分析する分析室とを備えている。

【0011】このようにすることで、オージェ電子分光分析前に試料表面の有機汚染層を除去することができるため、試料表面の正確な組成比を同定することができる。

【0012】また、本発明のオージェ電子分光分析装置において、試料前処理室は、紫外光を発生する光源と試料表面との距離を可変とすることにより、前記試料表面に存在する有機汚染層の分解量を制御する機構を備えていることが好ましい。

【0013】このようにすることで、試料表面近傍を損傷させずに試料表面に存在する有機汚染層だけを分解し除去することができる。

【0014】また、本発明のオージェ電子分光分析装置において、試料前処理室は、紫外光を発生する光源ランプ中に封入する不活性ガス種を選択することにより試料表面に照射される紫外光の光子エネルギーを変化させて、試料表面に存在する有機汚染層を除去する機構を備えていることが好ましい。

【0015】このようにすることで、試料表面近傍を損傷かつ改質させずに試料表面に存在する有機汚染層だけを分解し除去することができる。

【0016】また、本発明のオージェ電子分光分析装置を用いた分析方法は、試料前処理室において真空中で紫外光を試料表面に照射して試料表面の有機汚染層を除去した後、真空状態のまま分析室に移動し、分析室においてオージェ電子スペクトルの形状変化およびエネルギーシフト量を測定することにより、試料表面の化学状態および組成比を同定する。

【0017】このようにすることで、試料表面近傍を損傷かつ改質させずに試料表面に存在する有機汚染層だけを分解し除去することができ、X線光電子分光分析を用いずに、オージェ電子分光分析を用いて微小領域の試料表面の化学状態と組成比を同定することができる。

【0018】また、本発明のオージェ電子分光分析装置を用いた分析方法において、試料表面の有機汚染層を除去する際に、紫外光を発生する光源と試料表面との距離を可変とすることにより、試料表面に存在する有機汚染層の分解量を制御することが好ましい。

【0019】このようにすることで、試料表面近傍を損傷させずに試料表面に存在する有機汚染層だけを分解し除去することができる。

【0020】また、本発明のオージェ電子分光分析装置

を用いた分析方法において、試料表面の有機汚染層を除去する際に、紫外光を発生する光源ランプ中に封入する不活性ガス種を選択することにより試料表面に照射される紫外光の光子エネルギーを変化させて、試料表面に存在する有機汚染層を除去することが好ましい。

【0021】このようにすることで、試料表面近傍を損傷かつ改質させずに試料表面に存在する有機汚染層だけを分解し除去することができる。

【0022】

【発明の実施の形態】（第1の実施形態）以下、本発明のオージェ電子分光分析装置における第1の実施形態について、図面を参照しながら説明する。

【0023】図1は紫外光を発生させる光源を有した試料前処理室（以下、試料前処理用の真空容器と記す）と分析室（以下、分析用の真空容器と記す）を備えたオージェ電子分光分析装置の構成図を示す。図1において、分析用の真空容器1と試料前処理用の真空容器2との間をゲートバルブ3で連結している。分析用の真空容器1には試料ステージ系4、電子銃5、イオン銃6、オージェ電子検出器7が配備され、試料前処理用の真空容器2には紫外光ランプ源8、試料搬送系9が配備されている。

【0024】以上のように構成されたオージェ電子分光分析装置について、以下その動作を説明する。まず、試料前処理用の真空容器2の紫外光ランプ源8から発せられる紫外光を試料表面に照射することで、試料表面に存在する有機汚染層だけを試料前処理用の真空容器2内で除去して、試料搬送系9を用いて分析用の真空容器1に試料を搬送する。その後、電子銃5から発せられる電子線を試料表面に照射して、オージェ電子検出器7で金属表面の化学状態および組成比を求める上での正確なオージェ電子スペクトルを測定することができる。

【0025】図2は紫外光を発生させる光源を有した試料前処理用の真空容器の構成図を示す。図2において、試料前処理用の真空容器10と紫外光ランプ源ユニット11はフッ化マグネシウム、石英等の紫外光に対して透過率が高い材料を用いた照射窓12により分離されている。アルゴン、クリプトン、キセノン等の不活性ガスが封入されている石英ガラス管13における金属電極14と金属網電極15との間に交流電圧を印加することにより、石英ガラス管13中に封入されているガスが放電プラズマ雰囲気16を形成し、そのプラズマ雰囲気から発せられる紫外光17を金属網電極15および照射窓12を通して、試料ホルダー18上に置かれている金属試料19の全表面に紫外光17を照射することで、金属試料19表面に存在する有機汚染層だけを分解し除去することができる。因みに試料前処理用の真空容器10内は真空ポンプで0.01Pa程度の真空中で排気されている。

【0026】また、照射窓12と金属試料19の照射距

離を変えることで試料表面に存在する有機汚染層の分解量をコントロールできるように試料ステージ20が上下に動く機構になっている。紫外光17で金属試料19表面の有機物汚染層を除去した後、金属試料19が固定されたままの試料ホルダー18を試料搬送棒21で分析用の真空容器1へ搬送し、電子線を金属試料19に照射してオージェ電子スペクトルを収集する。

【0027】紫外光を用いた試料表面の有機汚染層の分解除去メカニズムを簡単に説明する。通常の大気中に曝された金属試料の表面には有機汚染層が生成されており、有機物が構成する分子結合エネルギー以上の紫外光の光子エネルギー $h\nu$ をその有機汚染層に照射した際、有機物の分子結合を切断される。同時に試料前処理の真空容器内に残留している酸素が活性化されて、分子結合の切れた箇所に酸素が引付き酸化されて、揮発性の高い一酸化炭素、二酸化炭素、水等の分子に変化することで有機汚染層は除去される（文献、J. R. Vig: J. Vac. Sci. Technol., A3, 1027(1985)等参照）。

【0028】この効果を確認するために実際に測定を行った結果を紹介する。試料はシリコン基板上に成膜したチタン酸化膜の表面の測定であり、チタン酸化膜の表面を有機溶剤洗浄後、前記第1の実施の形態における試料前処理用の真空容器10内において、石英ガラス管13に封入した塩素添加クリプトンガスを用いた放電プラズマ雰囲気16から発せられた波長222nmの紫外光をチタン酸化膜の全表面に0秒、30秒、60秒、90秒、120秒毎に照射しながら、照射時間毎にチタン酸化膜の表面に存在する炭素および酸素のオージェ電子検出強度を分析用の真空容器1内で測定し、チタン酸化膜の表面に存在する有機汚染層の除去推移を把握した。この時の照射窓12と金属試料19の照射距離は1~1.5mm程度であり、金属試料19表面の有機汚染層が分解除去しやすい照射距離に設定した。

【0029】また、石英ガラス管13に封入する不活性ガスは選択的に充填することができるので、今回は単純なクリプトンガスを用いずに、塩素が添加されたクリプトンガスを選択した。即ち、チタンと酸素の結合エネルギー（657kJ/mol）以下の低い紫外光の光子エネルギー $h\nu$ （塩素添加クリプトンガスを用いた際の紫外光の光子エネルギー $h\nu=536\text{ kJ/mol}$ ）を与えることで、チタンと酸素の原子間結合を切断せずに選択的にチタン酸化膜の表面に存在する有機汚染層のみを分解除去できる。因みに、単純なクリプトンガスを用いた際の紫外光の光子エネルギー $h\nu=816\text{ kJ/mol}$ であり、チタンと酸素の原子間結合を切断する可能性がある。

【0030】図3は紫外光照射時間に対する炭素および酸素のオージェ電子検出強度の関係を示す。図3において、紫外光照射時間が約90秒以上になると炭素のオージェ電子検出強度22が減少し、酸素のオージェ電子検

出強度23が増加していることが分かり、紫外光照射によってチタン酸化膜の表面に存在する有機汚染層が分解除去されていることがわかる。従って、従来使用していたイオンスパッタリングを用いずに、紫外光でチタン酸化膜の表面に存在する有機汚染層を除去し、試料表面近傍における損傷をなくして、試料表面がチタン酸化状態である高精度なチタンのオージェ電子スペクトルを測定することができる。

【0031】（第2の実施形態）次に第2の実施形態は、第1の実施形態に示したオージェ電子分光分析装置を用いて、分析対象である金属表面に存在する有機汚染層を除去後、オージェ電子スペクトルを収集し、金属表面の化学状態および組成比を把握することができる同定方法について、オージェ電子スペクトルの測定例をあげて説明する。

【0032】試料はシリコン基板上にチタン膜、窒化チタン膜、チタン酸化膜を成膜し、第1の実施の形態に示したオージェ電子分光分析装置を用いて、各金属表面に存在している有機汚染層を除去後、370eV~430eV領域のチタンのオージェ電子スペクトルを収集し、各試料表面におけるチタンのオージェ電子スペクトルの形状変化を図4に示す。

【0033】チタン膜の場合、約385eV付近オージェ電子ピーク24aはスプリットのピークに分離し、約415eV付近オージェ電子ピーク24bはシングルのピークであることが分かる。窒化チタン膜の場合、約385eV付近オージェ電子ピーク25aおよび約415eV付近オージェ電子ピーク25bは共にスプリットのピークに分離していることが分かる。また、チタン酸化膜の場合、約385eV付近オージェ電子ピーク26aはシングルのピークであり、約415eV付近オージェ電子ピーク26bはスプリットのピークに分離していることが分かる。従って、チタンのオージェ電子スペクトルの形状変化を把握することで、試料表面の化学状態（金属状態、窒化状態、酸化状態、等）が何であるか同定できる。

【0034】このオージェ電子スペクトルの形状変化はチタンが持つ内殻軌道の電子と窒素または酸素が持つ価電子帯の電子が分子軌道論的に混成軌道を形成したことに起因すると考える。

【0035】従来、オージェ電子分光分析装置で窒化チタン膜中の窒素を定量することは難しいと言われている（書籍、志水隆一、吉原一紘 編：実用オージェ電子分光法、p160~p161、共立出版(1989)等参照）。なぜならば、チタンの約385eV付近オージェ電子ピークとオージェ電子分光分析で唯一窒素が検出可能な約385eV付近オージェ電子ピークが重複しており、チタンと窒素のオージェ電子ピークが分離できないことにある。

【0036】そこで、チタンの約450eV付近オージェ電子ピークのエネルギーシフト量を測定し、窒化チタ

ン膜中の窒素を定量化した測定例を紹介する。

【0037】シリコン基板上に窒素含有量が異なる窒化チタン膜を成膜し、第1の実施形態に示したオージェ電子分光分析装置を用いて、各金属表面に存在している有機汚染層を除去後、440 eV～460 eV領域のチタンのオージェ電子スペクトルを収集し、各窒素含有量が異なる窒化チタン膜におけるチタンの約450 eV付近オージェ電子ピークのエネルギーシフトを図5に示す。金属チタンのオージェ電子ピーク27aに対して、窒素／チタン比＝0.540のオージェ電子ピーク27bおよび窒素／チタン比＝0.995のオージェ電子ピーク27cを比較すると、チタンに対する窒素比が増えるにつれて高エネルギー側へオージェ電子スペクトルがシフトしていることが分かる。

【0038】チタンの約450 eV付近オージェ電子ピークのエネルギーシフト量と窒素／チタン比の関係を図6に示す。窒素／チタン比とエネルギーシフト量は比例関係があり、エネルギーシフト量が分かれば窒化チタン膜の組成比を求めることができる。

【0039】

【発明の効果】以上のように本発明は、紫外光を発生させる光源を有した試料前処理用の真空容器（試料前処理室）が配備されたオージェ電子分光分析装置を用いて、分析対象である試料表面に存在する有機汚染層を紫外光で除去して、微小領域において高精度なオージェ電子スペクトルの形状変化およびエネルギーシフト量を測定することにより、試料表面の正確な化学状態および組成比＊

＊を把握することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のオージェ電子分光分析装置の構成を示す図

【図2】本発明のオージェ電子分光分析装置における試料前処理室の構成を示す図

【図3】本発明の第1の実施形態における紫外光照射時間に対する炭素および酸素のオージェ電子検出強度の関係を示す図

【図4】本発明の第2の実施形態におけるチタンのオージェ電子スペクトルの形状変化を示す図

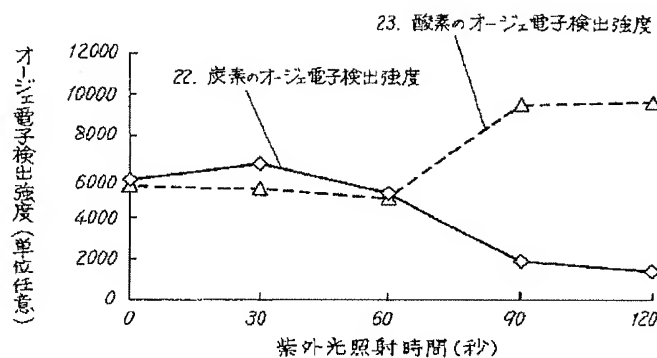
【図5】本発明の第2の実施形態における窒素含有量が異なる窒化チタン膜でのチタンのオージェ電子ピークのエネルギーシフトを示す図

【図6】本発明の第2の実施形態におけるチタンの約450 eV付近オージェ電子ピークのエネルギーシフト量と窒素／チタン比の関係を示す図

【符号の説明】

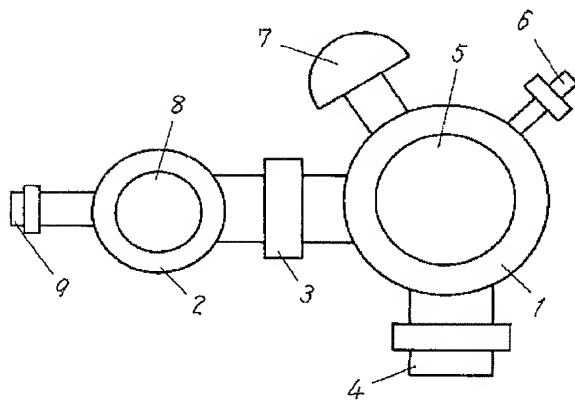
- 1 分析用の真空容器（分析室）
- 2 試料前処理用の真空容器（試料前処理室）
- 3 ゲートバルブ
- 4 試料ステージ系
- 5 電子銃
- 6 イオン銃
- 7 オージェ電子検出器
- 8 紫外光ランプ源
- 9 試料搬送系

【図3】



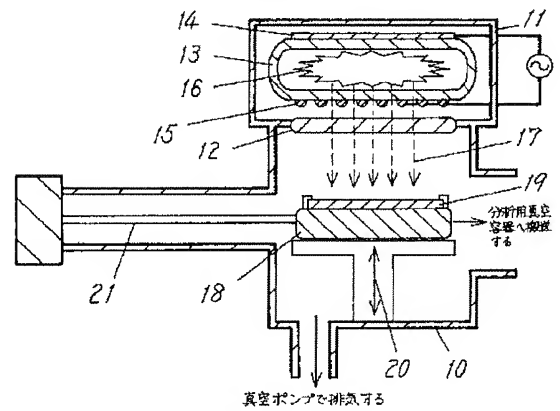
【図1】

- 1 分析用の真空容器
- 2 試料前処理用の真空容器
- 3 ゲートバルブ
- 4 試料ステージ系
- 5 電子銃
- 6 イオン銃
- 7 オージェ電子検出器
- 8 紫外光ランプ源
- 9 試料搬送系

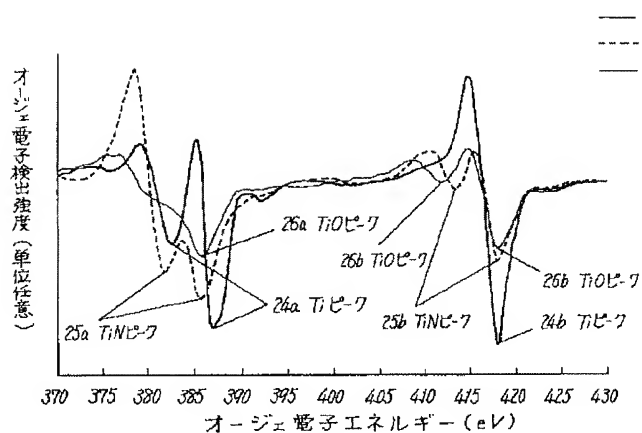


【図2】

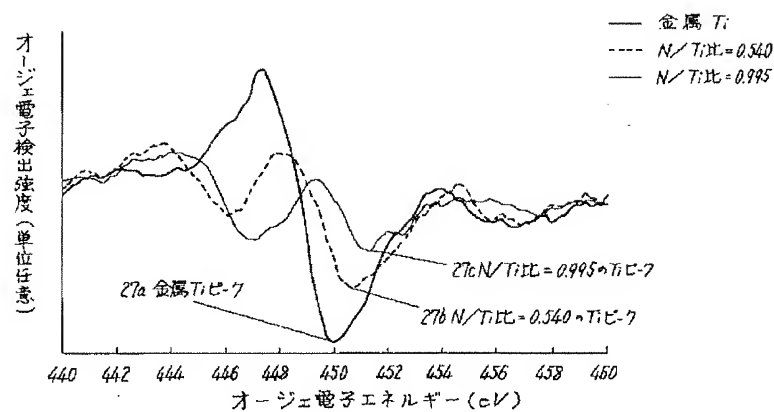
- 10 試料前処理用の真空容器
- 11 紫外光ランプ源ユニット
- 12 照射窓
- 13 石英ガラス管
- 14 金属電極
- 15 金属網電極
- 16 放電プラズマ雰囲気
- 17 紫外光
- 18 試料ホルダー
- 19 金属試料
- 20 試料ステージ
- 21 試料搬送棒



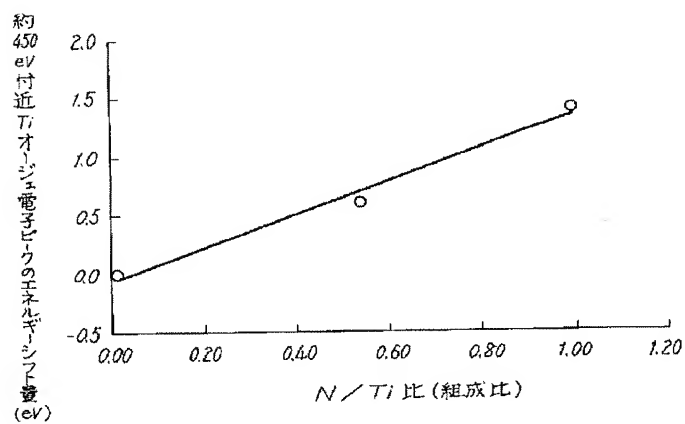
【図4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2G001 AA03 AA05 AA07 BA09 CA03  
 EA04 GA01 JA12 JA14 KA01  
 NA15 NA17 PA01 RA05 RA08  
 RA20  
 4M106 AA01 BA03 CB21 DH01 DH24  
 DH31 DH60 DJ01  
 5C001 AA07 BB07 DD01  
 5C033 RR03 RR08 RR10